

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B41M 1/30, 5/24	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/30546 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. November 1995 (16.11.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/01672 (22) Internationales Anmeldedatum: 3. Mai 1995 (03.05.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 15 802.5 5. Mai 1994 (05.05.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE). ELASTOGRAN GMBH [DE/DE]; Postfach 11 40, D-49440 Lemförde (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LINZMEIER, Rainer [DE/DE]; Semder Pfad 12, D-64846 Groß-Zimmern (DE). KRIETSCH, Burkhard [DE/DE]; Minnefelder Seestrasse 46, D-64807 Dieburg (DE). PRISSOK, Frank [DE/DE]; Moldestrasse 18, D-49448 Lemförde (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, GE, HU, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TT, UA, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO Patent (KE, MW, SD, SZ, UG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: LASER-MARKABLE PLASTICS (54) Bezeichnung: LASERMARKIERBARE KUNSTSTOFFE (57) Abstract The present invention relations to laser-markable plastics, especially thermoplastic polyurethanes, containing pigments having a layer of doped stannic oxide. (57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung betrifft lasermarkierbare Kunststoffe, insbesondere thermoplastische Polyurethane, die sich dadurch auszeichnen, daß sie Pigmente, die eine Schicht aus dotiertem Zinndioxid aufweisen, enthalten.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Lasermarkierbare Kunststoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft lasermarkierbare Kunststoffe, die sich dadurch auszeichnen, daß sie Pigmente, mit einer Schicht aus dotiertem Zinddioxid enthalten.

Die Kennzeichnung von Produktionsgütern wird in fast allen Industriezweigen zunehmend wichtiger. So müssen häufig zum Beispiel Produktionsdaten, Verfallsdaten, Barcodes, Firmenlogos, Seriennummern etc. aufgebracht werden. Derzeit werden diese Markierungen überwiegend mit konventionellen Techniken wie Drucken, Prägen, Stempeln und Etikettieren ausgeführt. Wachsende Bedeutung gewinnt aber die berührungslose, sehr schnelle und flexible Markierung mit Lasern, insbesondere bei Kunststoffen. Mit dieser Technik ist es möglich graphische Beschriftungen, wie z.B. Barcodes, mit hoher Geschwindigkeit auch auf eine nicht plane Oberfläche aufzubringen. Da sich die Beschriftung im Kunststoffkörper selbst befindet, ist sie dauerhaft und abriebbeständig.

Viele Kunststoffe, wie z.B. Polyolefine und Polystyrole, lassen sich bisher nur schwierig oder überhaupt nicht mit Laser markieren. Ein CO₂-Laser, der Licht im Infrarotbereich bei 10,6 µm aussendet, bewirkt bei Polyolefinen und Polystyrolen selbst bei sehr hohen Leistungen nur eine schwache, kaum lesbare Markierung. Im Falle der Elastomeren Polyurethan und Polyetherestern tritt mit Nd-YAG-Lasern keine Wechselwirkung, bei CO₂-Lasern eine Gravur auf. Der Kunststoff darf das Laserlicht nicht völlig reflektieren oder durchlassen, da es dann zu keiner Wechselwirkung kommt. Es darf aber auch nicht zu einer starken Absorption kommen, da in diesem Fall der Kunststoff verdampft und nur eine Gravur zurückbleibt. Die Absorption der Laserstrahlen und somit die Wechselwirkung mit der Materie ist abhängig von dem chemischen Aufbau des Kunststoffes und der verwendeten Wellenlänge des Lasers. Vielfach ist es notwendig, damit Kunststoffe laserbeschriftbar werden, entsprechende Zusatzstoffe, z.B. Absorber, zuzugeben.

5 Für die Laserkennzeichnung von Kunststoffen werden neben CO₂-Lasern zunehmend Nd-YAG-Laser verwendet. Die üblicherweise verwendeten YAG-Laser geben einen gepulsten Energiestrahl mit einer charakteristischen Wellenlänge von 1064 nm oder 532 nm ab. Das Absorbermaterial muß in diesem speziellen NIR-Bereich eine ausgeprägte Absorption zeigen, um bei den schnellen Beschriftungsvorgängen eine ausreichende Reaktion zu zeigen.

10 Aus der DE-OS 29 36 926 ist bekannt, die Beschriftung eines polymeren Materials mittels Laserlicht dadurch zu erzielen, daß man dem Kunststoff einen sich bei der Einwirkung von Energiestrahlung verfärbenden Füllstoff wie Ruß oder Graphit beimischt.

15 In der EP 0 400 305 A2 werden mit Laserlicht beschriftbare hochpolymere Materialien beschrieben, die als verfärbenden Zuschlagstoff Kupfer(II)-hydroxidphosphat oder Molybdän(VI)oxid enthalten.

20 Eine schwarzpigmenthaltige Kunststoff-Formmasse auf Basis eines organischen thermoplastischen Polymers, die durch Einwirkung von Laser-Strahlung mit Zeichen versehen werden kann, ist aus der EP 0 522 370 A1 bekannt.

25 Die aus dem Stand der Technik bekannten Füllstoffe besitzen aber alle den Nachteil, daß sie den zu beschriftenden Kunststoff nachhaltig einfärben und folglich die Laserbeschriftung, die üblicherweise eine dunkle Schrift auf einem helleren Untergrund ist, dann nicht mehr ausreichend kontrastreich ist.

30 Der Füllstoff bzw. das erfolgreiche Absorptionsmittel sollte daher eine sehr helle Eigenfarbe besitzen oder nur in sehr geringen Mengen eingesetzt werden müssen. Derartige Kriterien erfüllt das Kontrastmittel Antimontrioxid. In der US 4,816,374 wird Antimontrioxid zur Laserbeschriftung mittels Nd-YAG-Lasern in thermoplastischen Elastomeren eingesetzt. Es wird in Abhängigkeit vom Matrixmaterial und der Schreibgeschwindigkeit des
35 Lasers in einer Konzentration von 3 bis 8 % eingesetzt. Mit Cadmium und

Arsenverbindungen sind Lasermarkierungen möglich, derartige Substanzen werden jedoch aufgrund ihrer Toxizität nicht mehr verwendet.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher lasermarkierbare Kunststoffe zu finden, die unter Einwirkung von Laserlicht eine Markierung mit hohem Kontrast ermöglichen und nur geringe Mengen Schwermetalle enthalten.

10 Überraschenderweise wurde gefunden, daß thermoplastische Kunststoffe, die Pigmente, die eine Schicht aus, z.B. mit Antimon, dotiertem Zinndioxid aufweisen, enthalten, eine kontrastreiche und kantenscharfe Markierung ermöglichen.

15 Gegenstand der Erfindung sind daher lasermarkierbare Kunststoffe, dadurch gekennzeichnet, daß thermoplastische Kunststoffe Pigmente mit einer dotierten Zinndioxidschicht enthalten.

20 Durch den Zusatz der Pigmente in Konzentrationen von 0,1 bis 4 Gew.% bezogen auf das Kunststoffsystem, vorzugsweise 0,5 bis 2,5 Gew.% und insbesondere 0,3 bis 2 Gew.% wird bei der Lasermarkierung ein Kontrast erreicht, der dem eines Kunststoffes mit konzentrationsmäßig deutlich mehr Antimontrioxid entspricht oder sogar überlegen ist. Die Konzentration der Pigmente im Kunststoff ist allerdings abhängig von dem eingesetzten Kunststoffsystem. Der geringe Pigmentanteil verändert das Kunststoffsystem unwesentlich und beeinflußt nicht dessen Verarbeitbarkeit.

25 Die Zinndioxidschicht der Pigmente ist vorzugsweise mit Antimon, Arsen, Wismuth, Kupfer, Gallium oder Germanium, insbesondere mit Antimon, oder den entsprechenden Oxiden dotiert. Die Dotierung kann 30 0,5-50 Gew.%, vorzugsweise 0,5-40 Gew.%, insbesondere 0,5-20 Gew.% bezogen auf das Zinndioxid betragen. Bei der Zinndioxidschicht kann es sich um eine leitfähige oder nicht leitfähige Schicht handeln.

- 4 -

- Transparente Thermoplaste mit derartigen Pigmenten in Reineinfärbung dotiert zeigen ein leicht metallisches Schimmern, behalten aber ihre Transparenz. Durch den Zusatz von 0,2 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.% an deckenden Pigmenten, wie z.B. Titandioxid, kann dieser
- 5 metallische Glanz, insbesondere bei thermoplastischen Polyurethan, bei Bedarf völlig überdeckt werden. Ferner können den Kunststoffen Farbpigmente zugesetzt werden, die farbliche Variationen jeder Art zulassen und gleichzeitig eine Beibehaltung der Lasermarkierung gewährleisten.
- 10 Die für die Markierung geeigneten Pigmente sowie deren Herstellungsverfahren werden z.B. in der DE-OS 38 42 330 und der EP 0 139 557 beschrieben. Die Pigmente basieren vorzugsweise auf plättchenförmigen, vorzugsweise transparenten oder semitransparenten Substraten aus z.B. Schichtsilikaten wie etwa Glimmer, Talkum, Kaolin, Glas, SiO_2 -Flakes,
- 15 synthetische oder Keramikflakes oder synthetischen trägerfreien Plättchen. Daneben kommen auch Metallplättchen wie z.B. Aluminiumplättchen oder plättchenförmige Metalloxide wie z.B. Eisenoxid oder Wismutoxichlorid in Betracht. Besonders bevorzugt als Substrat sind mit ein oder mehreren Metalloxiden beschichtete Glimmerschuppen. Als
- 20 Metalloxide werden dabei sowohl farblose hochbrechende Metalloxide wie insbesondere Titandioxid und/oder Zirkoniumdioxid verwendet als auch farbige Metalloxide wie z.B. Chromoxid, Nickeloxid, Kupferoxid, Kobaltoxid und insbesondere Eisenoxide.
- 25 Das Aufbringen der Zinndioxidschicht auf das Substrat geschieht in an sich bekannter Weise, zum Beispiel nach dem in der EP 0 139 557 beschriebenen Verfahren. Die Schicht aus mit Antimon, Arsen, Wismuth, Kupfer, Gallium oder Germanium dotiertem Zinndioxid wird in einer Menge von etwa 25-100 %, insbesondere in einer Menge von etwa 50-75 % auf
- 30 das plättchenförmige Substrat aufgebracht.
- 35 Für die Lasermarkierung besonders geeignet sind Pigmente auf Basis von plättchenförmigen Metalloxiden oder mit ein oder mehreren Metalloxiden beschichteten plättchenförmigen Substraten, vorzugsweise Glimmer. Insbesondere geeignet sind Pigmente, die sich dadurch auszeichnen, daß das Basissubstrat zunächst mit einer gegebenenfalls hydratisierten Siliziumdioxidschicht beschichtet wird, bevor die dotierte Zinndioxidschicht

- 5 -

- aufgebracht wird. Derartige Pigmente werden in der DE 38 42 330 beschrieben. In diesem Fall wird das Substrat in Wasser suspendiert und bei einem geeigneten pH-Wert wird die Lösung eines löslichen Silikats zugegeben, wobei gegebenenfalls durch gleichzeitige Zugabe von Säure der pH-Wert im geeigneten Bereich gehalten wird. Das mit Kieselsäure beschichtete Substrat kann vor der anschließenden Beschichtung mit der Zinndioxidschicht aus der Suspension abgetrennt und aufgearbeitet werden oder direkt mit der dotierten Zinndioxidschicht belegt werden.
- Alle bekannten thermoplastischen Kunststoffe wie sie z.B. im Ullmann, Bd. 15, S. 457 ff., Bd. 15, Verlag VCH beschrieben werden, können für die Lasermarkierung Anwendung finden. Geeignete Kunststoffe sind z.B. Polyethylen, Polypropylen, Polyamide, Polyester, Polyesterester, Polyetherester, Polyphenylenether, Polyacetal, Polybutylenterephthalat, Polymethylmethacrylat, Polyvinylacetal, Polystyrol, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Polycarbonat, Polyethersulfone, Polyetherketone sowie deren Copolymeren und/oder Mischungen. Insbesondere geeignet sind thermoplastische Polyurethane (TPU) aufgrund ihrer hochwertigen mechanischen Eigenschaften und den kostengünstigen Verarbeitungsmethoden. Thermoplastische Polyurethane sind seit langen aus zahlreichen Literaturveröffentlichungen und Patentschriften, z.B. aus der GB 1 057 018 oder EP 0 564 931, bekannt.
- Die Einarbeitung der Pigmente in den thermoplastischen Kunststoff erfolgt, indem das Kunststoffgranulat mit dem Pigment gemischt und dann unter Wärmeeinwirkung verformt wird. Dem Kunststoffgranulat können bei der Einarbeitung der Pigmente gegebenenfalls Haftmittel, organische polymerverträgliche Lösungsmittel, Stabilisatoren und/oder unter den Arbeitsbedingungen temperaturstabile Tenside zugesetzt werden. Die Herstellung der Kunststoffgranulat/Pigment-Mischung erfolgt in der Regel so, daß in einem geeigneten Mischer das Kunststoffgranulat vorgelegt, mit eventuellen Zusätzen benetzt und danach das Pigment zugesetzt und untergemischt wird. Die Pigmentierung des Kunststoffes erfolgt in der Regel über ein Farbkonzentrat (Masterbatch) oder Compound. Die so erhaltene Mischung kann dann direkt in einem Extruder oder einer Spritz-

gießmaschine verarbeitet werden. Die bei der Verarbeitung gebildeten Formkörper zeigen eine sehr homogene Verteilung des Pigments. Anschließend findet die Lasermarkierung statt.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen lasermarkierbaren Kunststoffe, dadurch gekennzeichnet, daß ein thermoplastischer Kunststoff mit dem Pigment gemischt und dann unter Wärmeeinwirkung verformt wird.
- 10 Die Beschriftung mit dem Laser erfolgt derart, daß der Probenkörper in den Strahlengang eines gepulsten Lasers, vorzugsweise eines Nd-YAG-Lasers gebracht wird. Ferner ist eine Beschriftung mit einem Excimer-Laser, z.B. über eine Maskentechnik, möglich. Jedoch sind auch mit anderen herkömmlichen Lasertypen, die eine Wellenlänge in einem Bereich hoher Absorption des verwendeten Pigments aufweisen, die gewünschten Ergebnisse zu erzielen. Die erhaltene Markierung wird durch
- 15 die Bestrahlungszeit (bzw. Pulszahl bei PulsLasern) und Bestrahlungsleistung des Lasers sowie des verwendeten Kunststoffsystems bestimmt. Die Leistung der verwendeten Laser hängt von der jeweiligen Anwendung ab und kann im Einzelfall vom Fachmann ohne weiteres ermittelt werden.
- 20 Die Verwendung des erfindungsgemäßen pigmentierten Kunststoffes kann auf allen Gebieten erfolgen, wo bisher übliche Druckverfahren zur Beschriftung von Kunststoffen eingesetzt werden. Beispielsweise können
- 25 Formkörper aus dem erfindungsgemäßen Kunststoff in der Elektro-, Elektronik- und Kraftfahrzeugindustrie Anwendung finden. Die Kennzeichnung und Beschriftung von z.B. Kabeln, Leitungen, Zierleisten bzw. Funktionsteilen im Heizungs-, Lüftungs- und Kühlbereich oder Schalter, Stecker, Hebel und Griffe, die aus dem erfindungsgemäßen Kunststoff bestehen,
- 30 können selbst an schwer zugänglichen Stellen mit Hilfe von Laserlicht markiert werden. Weiterhin kann das erfindungsgemäße Kunststoffsystem aufgrund seines geringen Schwermetallanteils bei Verpackungen im Lebensmittelbereich oder im Spielzeugbereich eingesetzt werden. Die Markierungen auf den Verpackungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie
- 35 wisch- und kratzfest, stabil bei nachträglichen Sterilisationsprozessen, und

hygienisch rein beim Markierungsprozeß aufbringbar sind. Komplette Etikettenbilder können dauerhaft auf die Verpackung für ein Mehrwegsystem aufgebracht werden. Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet für die Laserbeschriftung sind Kunststoffmarken zur individuellen Kennzeichnung von Tieren, sogenannte Cattle Tags oder Ohrmarken. Über ein Barcodesystem werden die Informationen gespeichert, welche spezifisch dem Tier zugehörig sind. Diese können dann bei Bedarf wieder mit Hilfe eines Scanners abgerufen werden. Die Beschriftung muß sehr dauerhaft werden, da die Marken teilweise über mehrere Jahre an den Tieren verbleiben.

Die Lasermarkierung von Kunststoffgegenständen bzw. Formkörpern, die aus dem erfindungsgemäßen Kunststoff bestehen, ist somit möglich.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern ohne sie jedoch zu begrenzen. Die angegebenen Prozentangaben sind Gewichtsprozent.

Beispiele

Beispiel 1

Es werden gelbe Spritzgußkörper aus einem thermoplastischen Polyether-Polyurethan der Shore Härte 85A, auf der Basis von 1000 Teilen Polytetrahydrofuran mit einem Molekulargewicht von 1000, 600 Teilen MDI (Methylendiphenyl-4,4'-diisocyanat) und 126 Teilen 1,4-Butandiol, hergestellt, die 1 % des Glimmerpigments Minatec® 31 CM (TiO₂-Glimmerpigment mit einer Antimon dotierten Zinndioxidschicht, Handelsprodukt der Fa. E. Merck, Darmstadt), 0,6 % Titandioxid und 0,25 % Chinophtalongelb (Paloithol® K 0691 der Fa. BASF) enthalten. Die Pigmente werden in Form von Konzentraten in Polyether-TPU von dem Abspritzvorgang zugegeben. Nach der Beschriftung mit einem Nd-YAG-Laser bei einer Stromstärke von 15 A und einer Schreibgeschwindigkeit von 400 mm/s zeigen die Platten eine deutliche, abriebfeste Beschriftung. Die Reflexionswerte, gemessen mit einem PSC Quick-Check 300 und einem 670 nm Lesestift, betragen 66 % auf der Matrix und 21 % auf beschrifteten Stellen. Ein Barcode ist problemlos lesbar.

Mechanische Eigenschaften

	Zugfestigkeit/MPa DIN 53504	Bruchdehnung/% DIN 53504	Shore A Härte DIN 53505	Abrieb/mm ³ DIN 53516
5	50	650	85	30

Beispiel 2

10

15

20

Es werden orange Spritzgußkörper aus einem thermoplastischen Polyether-Polyurethan der Shore Härte 90A, auf der Basis von 1000 Teilen Polytetrahydrofuran mit einem Molekulargewicht von 1000, 700 Teilen MDI und 162 Teilen 1,4 Butandiol, hergestellt, die 1 % des Glimmerpigmentes Minatec® 30 CM (SiO₂-beschichtetes TiO₂-Glimmerpigment mit einer Antimon dotierten Zinndioxidschicht, Handelsprodukt der Fa. Merck, Darmstadt), 0,6 % Titandioxid, 0,5 % Bleichromatpigment (Krolorgelb 787 D) und 0,1 % Bleimolybdatpigment (Krolorange 789 D) enthalten. Die Pigmente werden in Form von Konzentraten in Polyether TPU vor dem Abspritzvorgang zugegeben.

Die Beschriftung mit einem Nd-YAG-Laser bei 13 Ampere, 5 kHz Pulsfrequenz und 600 mm/s ist kontrastreich und abriebfest.

25

Die Reflexionswerte mit dem PSC 300 betragen auf der Matrix 56 %, auf beschrifteten Stellen 25 %.

Beispiel 3

30

35

Es werden orange Spritzgußkörper aus einem thermoplastischen Polyether-Polyurethan der Shore Härte 95A, auf der Basis von 1000 Teilen Polytetrahydrofuran mit einem Molekulargewicht von 1000, 830 Teilen MDI und 209 Teilen 1,4-Butandiol, und 2 % eines UV-Stabilisatorkonzentrates hergestellt. Die Platten enthalten außerdem 1 % des Glimmerpigmentes Minatec® 31 CM, 0,6 % Titandioxid und 0,25 % Chinophtalongelb und

0,02 % des Azopigmentes Palietolgelb K 2270. Die Pigmente werden in Form von Konzentraten in Polyether TPU vor dem Abspritzvorgang zugegeben.

5 Die Beschriftung mit einem Nd-YAG-Laser bei 18 Ampere und 600 mm/s ist kontrastreich und abriebfest.

Die Reflexionswerte mit dem PSC 300 betragen auf der Matrix 67 %, auf beschrifteten Stellen 24 %.

10

Beispiel 4

Es werden weiße Spritzgußkörper aus einem Polyether-Polyurethan der Shore Härte 90A, hergestellt, die 1 % des Glimmerpigmentes Minatec® 31 CM und 1 % Titandioxid enthalten. Die Pigmente werden in Form von Konzentraten in Polyether TPU vor dem Abspritzvorgang zugegeben.

15

Die Beschriftung mit einem Nd-YAG-Laser bei 14 Ampere, 5 kHz Pulsfrequenz und 400 mm/s ist kontrastreich und abriebfest.

20

Die Reflexionswerte mit dem PSC 300 betragen auf der Matrix 68 %, auf beschrifteten Stellen 28 %.

Beispiel 5

25

Es werden gelbe Spritzgußkörper aus einem Polyetherester der Shore Härte 42D, auf der Basis von Polytetrahydrofuran und Polybutylenterephthalat hergestellt. Die Platten enthalten 1 % des Glimmerpigmentes Minatec® 31 CM, 0,6 % Titandioxid und 0,25 % Chinophtalongelb. Die Pigmente werden in Form von Konzentraten vor dem Abspritzvorgang zugegeben.

30

Mittels eines Nd-YAG-Lasers wird eine kontrastreiche Beschriftung aufgebracht.

35

Beispiel 6

5 Es werden gelbe Spritzgußkörper aus einem Polyesterester, auf der Basis von Polybutylenterephthalat und Polycaprolacton, der Shore Härte 55D hergestellt. Die Platten enthalten 1,5 % des Glimmerpigmentes Minatec® 31 CM, 0,6 % Titandioxid und 0,25 % Chinophtalongelb. Die Pigmente werden in Form von Konzentraten vor dem Abspritzvorgang zugegeben.

10 Mittels eines Nd-YAG-Lasers wird eine kontrastreiche Beschriftung aufgebracht.

Beispiel 7

15 Es werden orange Spritzgußkörper aus einem Polyester-Polyurethan der Shore Härte 90A, auf der Basis von 100 Teilen Poly-(1,4-butandiol)-hexan-1,6-dioladipat mit einem Molekulargewicht von 2000, 580 Teilen MDI und 162 Teilen 1,4-Butandiol, hergestellt, die 1,5 % des Glimmerpigmentes Minatec® 30 CM, 0,6 % Titandioxid, 0,5 % Bleichromatpigment (Krolorgelb 787 D) und 0,1 % Bleimolybdatpigment (Krolororange 789 D) enthalten. Die Pigmente werden in Form von Konzentraten in Polyether TPU vor dem Abspritzvorgang zugegeben.

20 Die Beschriftung mittels eines Nd-YAG-Lasers ist dauerhaft und kontrastreich.

25

Beispiel 8

30 Auf Steckern, hergestellt aus einer Formmasse, die aus Polyamid (Ultrad® A3K BASF, Ludwigshafen) und 0,3 % Minatec® 30 CM besteht, wird eine dunkle Beschriftung auf weißen Untergrund erzeugt. Die Beschriftung mittels eines Nd-YAG-Lasers führt zu sauberen und glatten Schriftbildern. Im Polyamid zeigt sich deutlich der nahe am Pigment stattfindende Farbumschlag ohne wesentliche Veränderung des Polymers.

35

Beispiel 9

- 5 Auf Lichtschaltern, hergestellt aus einer Formmasse, die aus Polyacetal (Hostaform® C902, der Fa. Hoechst) und 1 % Minatec® 31 CM besteht, wird eine graue Markierung mit dem Nd-YAG-Laser auf weißen Untergrund erzeugt.

Beispiel 10

- 10 Auf Folien bestehend aus Polypropylen (PPH10 der Fa. DSM) und 1 % Minatec® 30 CM wird eine kantenscharfe Markierung mit dem Nd-YAG-Laser erzeugt, wobei das Trägermaterial keine Aufschäumeffekte zeigt.

Vergleichsbeispiel 1

- 15 Es werden gelbe Spritzgußkörper aus einem thermoplastischen Polyether-Polyurethan der Shore Härte 95A, auf der Basis von 1000 Teilen Poly-tetrahydrofuran mit einem Molekulargewicht von 1000, 830 Teilen MDI und 209 Teilen 1,4-Butandiol, und 2 % eines UV-Stabilisatorkonzentrates hergestellt. Die Platten enthalten außerdem 0,6 % Titandioxid und 0,25 % Chinophthalongelb und 0,02 % des Azopigmentes Paliotolgelb K 2270. Die Pigmente werden in Form von Konzentraten in Polyether TPU vor dem Abspritzvorgang zugegeben.
- 20
- 25 Die Zusammensetzung und Einfärbung entspricht dem Beispiel 3, das Laserkontrastmittel fehlt aber. Eine Beschriftung mit einem Nd-YAG-Laser ist nicht möglich.

Vergleichsbeispiel 2

- 30 Es werden gelbe Spritzgußkörper aus einem thermoplastischen Polyether-Polyurethan der Shore Härte 95A, auf der Basis von 1000 Teilen Poly-tetrahydrofuran mit einem Molekulargewicht von 1000, 830 Teilen MDI und 209 Teilen 1,4-Butandiol, und 2 % eines UV Stabilisatorkonzentrates hergestellt. Die Platten enthalten außerdem 5 % Antimontrioxid, 0,6 % Titan-
- 35

dioxid und 0,25 % Chinophthalongelb und 0,02 % des Azopigmentes Paliotholgelb K 2270. Die Pigmente werden in Form von Konzentraten in Polyether TPU vor dem Abspritzvorgang zugegeben.

- 5 Die Zusammensetzung und Einfärbung entspricht bis auf das Laserkontrastmittel dem Beispiel 3, bzw. dem Vergleichsbeispiel 1.

Die Beschriftung wird mit einem Nd-YAG-Laser bei 18 Ampere und 600 mm/s vorgenommen.

10

Die Reflexionswerte mit dem PSC 300 betragen auf der Matrix 69 %, auf beschrifteten Stellen 22 %.

15

20

25

30

35

13

Patentansprüche

- 5 1. Lasermarkierbare Kunststoffe, dadurch gekennzeichnet, daß thermoplastische Kunststoffe Pigmente, die eine Schicht aus dotiertem Zinndioxid aufweisen, enthalten.
- 10 2. Lasermarkierbare Kunststoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die thermoplastischen Kunststoffe Pigmente auf Basis von plättchenförmigen Substraten enthalten.
- 15 3. Lasermarkierbare Kunststoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigment als plättchenförmiges Substrat Glimmerplättchen, SiO_2 -Flakes oder mit ein oder mehreren Metalloxiden beschichtete Glimmerplättchen enthält.
- 20 4. Lasermarkierbare Kunststoffe nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigment ein plättchenförmiges Substrat enthält, welches mit einer gegebenenfalls hydratisierten Siliziumdioxidschicht oder einer Schicht eines anderen unlöslichen Silikats beschichtet ist.
- 25 5. Lasermarkierbare Kunststoffe nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Pigmenten 0,1-3 Gew.%, bezogen auf das Kunststoffsystem, beträgt.
- 30 6. Lasermarkierbare Kunststoffe nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Zinndioxidschicht der Pigmente mit 0,5-50 Gew.% an Antimon, Arsen, Wismuth, Kupfer, Gallium, Germanium oder den entsprechenden Oxiden dotiert ist.
- 35 7. Lasermarkierbare Kunststoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoff ein thermoplastisches Polyurethan ist.

14

8. Lasermarkierbare Kunststoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoff ein Polyetherester oder Polyesterester ist.
- 5 9. Lasermarkierbare Kunststoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Farbpigmente enthalten.
- 10 10. Verfahren zur Herstellung von lasermarkierbaren Kunststoffen, dadurch gekennzeichnet, daß ein thermoplastisches Kunststoffgranulat mit dem Pigment gemischt und dann unter Wärmewirkung verformt wird.
- 15 11. Verwendung der lasermarkierbaren Kunststoffe nach Anspruch 1 als Material zur Herstellung von Formkörpern, die mit Hilfe von Laserstrahlung markiert werden.
12. Formkörper bestehend aus dem lasermarkierbaren Kunststoff nach Anspruch 1.

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/01672

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B41M1/30 B41M5/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B41M C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 9243, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-354235 & JP,A,4 257 308 (UNITKA LTD) 11 September 1992 see abstract ---	1, 6, 12
X	DATABASE WPI Week 9151, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-372385 & JP,A,3 249 214 (UNITKA LTD) 7 November 1991 see abstract --- -/--	1, 6, 12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 August 1995

Date of mailing of the international search report

18-08-95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Puymbroeck, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/EP 95/01672

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 459 552 (METALLGESELLSCHAFT) 4 December 1991 see claims 1,2,10 see column 4, line 4 - line 13 ---	1,6,12
A	EP,A,0 447 032 (BRITISH AEROSPACE) 18 September 1991 see claims 1-4 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Application No

PCT/EP 95/01672

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0459552	04-12-91	DE-A- 4017044	28-11-91
		AU-B- 643017	04-11-93
		AU-A- 7726991	28-11-91
		JP-A- 6040719	15-02-94
		JP-B- 6088785	09-11-94

EP-A-0447032	18-09-91	JP-A- 6093207	05-04-94
		US-A- 5206280	27-04-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen
PCT/EP 95/01672

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B41M1/30 B41M5/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 B41M C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Week 9243, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-354235 & JP,A,4 257 308 (UNITKA LTD) 11. September 1992 siehe Zusammenfassung ---	1, 6, 12
X	DATABASE WPI Week 9151, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-372385 & JP,A,3 249 214 (UNITKA LTD) 7. November 1991 siehe Zusammenfassung --- -/-	1, 6, 12

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. August 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18. 08. 95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Puymbroeck, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 95/01672

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 459 552 (METALLGESELLSCHAFT) 4. Dezember 1991 siehe Ansprüche 1,2,10 siehe Spalte 4, Zeile 4 - Zeile 13 ---	1,6,12
A	EP,A,0 447 032 (BRITISH AEROSPACE) 18. September 1991 siehe Ansprüche 1-4 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/01672

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0459552	04-12-91	DE-A- 4017044	28-11-91
		AU-B- 643017	04-11-93
		AU-A- 7726991	28-11-91
		JP-A- 6040719	15-02-94
		JP-B- 6088785	09-11-94
<hr/>			
EP-A-0447032	18-09-91	JP-A- 6093207	05-04-94
		US-A- 5206280	27-04-93
<hr/>			